

Klassierung:

45 1, 9/00

Int. Cl.:

A 01 n 9/00

Gesuchsnummer:

13775/61

Anmeldungsdatum:

21. April 1961, 18 Uhr

EIDGENÖSSISCHES AMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT

Patent erteilt:

15. April 1966

Patentschrift veröffentlicht:

15. November 1966

HAUPTPATENT

CIBA Aktiengesellschaft, Basel

Verfahren zur Bekämpfung von Schädlingen

Dr. Henry Martin, Basel, ist als Erfinder genannt worden

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Bekämpfung von schädlichen Organismen, insbesondere schädlichen Pilzen, Bakterien, Akariden und Insekten, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man einen Wirkstoff der Formel

$$\begin{array}{c|c}
CF_s & R_{(\alpha-1)} \\
\hline
NH-C-NH-X & X
\end{array}$$

worin R einen niederen Alkyl-, Alkoxy- oder Alkylmercaptorest, ein F-, Cl- oder Br-Atom, die Gruppe

15 -CF₃-NO₂, -CN, -SO₃-H, -SO₂NH₂, -SCN, -SO₂CH₃,

-SO₂NHA, -SO₂-N<A/A, -COOH, -COOA, -CONH₂,

-COCH₃, -N<A/A -CONHA oder -CONA₂ bedeutet,

wobei A für einen niederen Alkylrest, steht, n eine

ganze Zahl im Werte von 1—4 bedeutet und X für
O oder S steht, verwendet.

Besonders geeignet für das erfindungsgemässe Verfahren sind die Wirkstoffe der folgenden Formeln:

25
$$CF_3$$
 R_1
 CF_3 X R_2
 CF_3 R_1
 CF_3 R_1
 R_2
 R_3
 CF_3 R_1
 R_2
 R_3

20

25

30

35

40

50

60

 CF_3 NH-C-NH R_1

worin R₁, R₂ und R₃ jeweils gleich oder verschieden sind und worin R₁, R₂, R₃ und X die oben im Falle 10 der Formel (I) für R bzw. X angegebene Bedeutung haben.

Insbesondere eignen sich die Verbindungen der folgenden Tabelle als Wirkstoffe bei dem erfindungsgemässen Verfahren:

(Schmelzpunkt aus Benzol/Cyclohexan umkristallisiert: 163—164°)

2.)
$$CF_3$$
 $NH-C-NH$
 CF_3
 CF_3

(Schmelzpunkt aus Benzol/Cyclohexan umkristallisiert: 150—151°)

3.)
$$CF_3$$

$$CF_3$$

$$CF_3$$

$$CI$$

(Schmelzpunkt aus Acetonitril umkristallisiert: 227°)

(Schmelzpunkt aus Chlorbenzol umkristallisiert: 177—178°)

$$CF_3$$
 CF_3
 CF_3
 CF_3
 CF_3

(Schmelzpunkt aus Cyclohexan umkristallisiert: 133—134°)

CF₃

65

95

(Schmelzpunkt aus Benzol umkristallisiert: 138—139°)

(Schmelzpunkt aus Nitromethan umkristallisiert: 253—256°)

(Schmelzpunkt aus Chlorbenzol umkristallisiert: 165—167°)

(Schmelzpunkt aus Acetonitril umkristallisiert: 188—190°)

10.)
$$CF_3$$

$$-NH-C-NH-NO_2$$

$$CF_3$$
O Cl

(Schmelzpunkt aus Acetonitril umkristallisiert: 211—212°)

(Schmelzpunkt aus Nitromethan umkristallisiert: 215—217°)

15 (Bei den folgenden Verbindungen 15. bis 27. beziehen sich die Schmelzpunkte jeweils auf die aus Acetonitril umkristallisierten Produkte.)

²⁵ (Schmelzpunkt: 224—225,5°)

20

35

60

(Schmelzpunkt: 214,5-215,5°)

(Schmelzpunkt: 213-214°)

CF₃ Cl
$$-NH-C-NH$$
CCF₃ Cl
$$CF_3$$

Diese Verbindung schmilzt aus Acetonitril umkristallisiert bei 227—228°, wird bei 229° wieder fest und sublimiert bei 270—275°.

30

60

CF₃

28.) NH-C-NH-Cl S CF, S Cl

(Schmelzpunkt aus Benzol umkristallisiert: 138—139°)

(Schmelzpunkt aus Acetonitril umkristallisiert: 222,5—223,5°)

(Schmelzpunkt: 167—168°)

(Schmelzpunkt aus Benzol/Cyclohexan umkristallisiert: 138,5—139°)

(Schmelzpunkt aus Acetonitril umkristallisiert: 230—231°)

(Schmelzpunkt aus Acetonitril umkristallisiert: 224—225,5°)

$$CF_s$$
 CF_s
 CF_s
 CF_s
 CF_s
 CF_s
 CF_s

(Schmelzpunkt aus Nitromethan umkristallisiert: 184,5—186°)

(Schmelzpunkt aus Acetonitril umkristallisiert: 228—230°)

65

70

75

85

95

110

129

(Schmelzpunkt aus Benzol umkristallisiert: 167,5—170°)

(Schmelzpunkt aus Acetonitril umkristallisiert: 147,5—148°)

$$CF_3$$

$$S-C = N$$

$$CF_3$$

(Schmelzpunkt aus Acetonitril umkristallisiert: 204—205°)

(Schmelzpunkt aus Butanol/Acetonitril umkristallisiert: 238-239°)

40.)
$$CF_3$$
 -NH-C-NH-C-NH-C-NH-C-N

(Schmelzpunkt aus Acetonitril umkristallisiert: 252—253°)

41.)
$$CF_3$$

$$CF_3$$

$$CF_3$$

$$O$$

$$S-CH_3$$

(Schmelzpunkt aus Acetonitril umkristallisiert: 158—159,5°)

15

30

40

45

55

Diese Verbindung mit einem Schmelzpunkt von 225-227° wird bei 229° wieder fest und sublimiert bei ca. 295°.

(Schmelzpunkt aus Acetonitril umkristallisiert: 25 227°)

Die neuen Wirkstoffe der Formel (I) lassen sich nach an sich bekannten Verfahren herstellen. Die Wirkstoffe können z. B. in allgemeiner Weise dadurch erhalten werden, dass man die Ausgangsmaterialien der allgemeinen Formel

$$CF_3$$
 CF_3
 $R_{(n-1)}$

miteinander umsetzt, wobei die beiden Symbole A und B jeweils so gewählt sind, dass sie miteinander unter Bildung einer Harnstoff- bzw. Thioharnstoffbrücke reagieren und wobei R und n die oben im Falle der Formel (I) angegebene Bedeutung haben. Man kann dabei so vorgehen, dass man z. B. eine Verbindung der Formel

$$CF_3$$
 $N=C=X$,
 CF_3

worin X für O oder S steht mit einer Verbindung der Formel

umsetzt, oder dass man eine Verbindung der Formel

mit einer solchen der Formel

$$R_{(a-1)}$$
 $N=C=X$,

worin R und X die oben angegebene Bedeutung haben, umsetzt.

So kann bei der Herstellung der genannten Ver- 80 bindungen z. B. das 3,5-Bis-Trifluormethyl-Phenylisocyanat mit folgenden Verbindungen umgesetzt werden: Anilin bzw. entsprechend substituierte Aniline, wie z. B. p-Chloranilin, 3,4-Dichloranilin, 3,5-Dichloranilin, 2,5-Dichloranilin, 3,4,5-Trichloranilin, 2,4,5-85 Trichloranilin, 3-Chlor-4-Bromanilin, 3-Chlor-4-methoxyanilin, 3-Chlor-4-methylanilin, 3-Trifluormethylanilin, 2-Chlor-5-trifluormethylanilin, 3-Trifluormethyl-4-chloranilin, Bis-3,5-trifluormethylanilin, 4-Bromanilin, 2,4-Dichloranilin, 4-Aminobenzolsulfonylamid, 90 4-Aminobenzoesäuremethylester, 4-Butoxyanilin, 4-Rhodananilin, 4-Aminacetophenon, 3-Bromanilin, 4-Chlor-3-methylanilin, 4-Chlor-2-methylanilin, 3,5-Dichlor-4-methylanilin, 4-Chlor-3,5-dimethylanilin.

Anstelle der Isocyanate können mit ähnlichen Er- 95 folg entsprechende Kohlensäurederivate, wie der Bis-3,5-trifluormethylphenyl-kohlensäurephenylester, das Bis-3,5-trifluormethylphenyl-kohlensäurechlorid oder der Bis-3,5-trifluormethylphenylharnstoff eingesetzt werden. Durch Umsetzung des Bis-3,5-trifluormethyl- 100 phenylisothiocyanats anstelle des Bis-3,5-trifluormethylphenylisocyanates entstehen die entsprechenden Thioharnstoffe. Durch Entschwefelung der Thioharnstoffe, nach bekannten Verfahren, können andererseits die entsprechend gebauten Harnstoffe gewonnen wer- 105 den. Oder man setzt z. B. Bis-3,5-trifluoranilin mit entsprechenden Phenylisocyanaten bzw. Phenylisothio. cyanaten um, z. B. mit solchen, welche eine oder mehrere Nitrogruppen enthalten, wie das 4-Nitrophenylisocyanat, das 3-Nitro- oder 2-Nitrophenylisocyanat, 110 das 4-Methyl-3-nitrophenylisocyanat, das 4-Chlor-3nitrophenylisocyanat, das 2-Nitro-4-chlorphenylisocyanat. das 2-Methyl-4-nitro-5-chlorphenylisocyanat, das 2-Methoxy-4-nitro-5-chlorphenylisocyanat oder das 2,4-Dinitrophenylisocyanat.

115

Auch andere Verfahren, z. B. die Umsetzung von reaktionsfähigen Kohlensäure- bzw. Thiokohlensäure- derivaten, z. B. Schwefelkohlenstoff, Harnstoff, Phenylcarbonaten und Phosgen mit den entsprechend substituierten aromatischen Aminen führen zu den erfindungsgemässen Stoffen. Zur Darstellung eines symmetrisch gebauten Präparates ist auch die Umsetzung von Bis-3,5-trifluormethylphenylisocyanat mit der notwendigen Menge Wasser, z. B. in einem inerten Lösungsmittel, wie Acetonitril, geeignet.

Die erfindungsgemäss verwendeten neuen Verbindungen sind wirksam gegen Pilze, Pilzsporen, Bakterien, Würmer, Insekten, Schnecken, Akariden und besitzen somit eine breitgestreute Wirkung als Schäd-15 lingsbekämpfungsmittel. Hierbei erweist es sich als besonders vorteilhaft, dass diese Wirkstoffe sowohl gegenüber Nutzpflanzen als auch gegenüber Warmblütern, bei den Konzentrationen wie sie für den antiparasitären Einsatz erforderlich sind, keine giftigen 20 Nebenerscheinungen aufweisen. Dadurch ist die Verwendung der neuen Verbindungen zur Bekämpfung von schädlichen Organismen auf breiter Basis möglich, z. B. im Pflanzenschutz, Holzschutz, zur Konservierung der verschiedensten nichttextilen technischen 25 und landwirtschaftlichen Produkte, sowie als Desinfektionsmittel.

Von besonderer Bedeutung ist dabei, dass die erfindungsgemäss verwendeten Verbindungen auch in Gegenwart von Eiweisskörpern und Seifen ihre bactericide und fungicide Wirksamkeit nicht verlieren. Die neuen Verbindungen weisen keinen störenden Eigengeruch auf und sind zumindest für gesunde Haut gut verträglich.

Als Beispiele für die Anwendung der neuen Verbindungen im Pflanzenschutz sei die Behandlung von
Pflanzensamen und von ganz oder teilweise entwickelten Pflanzen, sowie des Bodens, in dem die Pflanzen
wachsen, gegen schädliche Organismen, insbesondere
gegen schädliche Pilze, Pilzsporen, Bakterien, Nematoden und Insekten genannt, wobei wiederum das
Fehlen von phytotoxischen Nebenwirkungen bei den
wirksamen Konzentrationen der neuen Schutzstoffe
hervorzuheben ist.

Unter den technischen Produkten, welche mit
Hilfe der neuen Verbindungen konserviert bzw. desinfiziert werden können, seien die folgenden als Beispiele herausgegriffen: Leime, Bindemittel, Anstrichmittel, Verdickungsmittel, Farbpasten und ähnliche
Zubereitungen auf der Basis von organischen und anorganischen Farbstoffen bzw. Pigmenten, auch solche,
welche als Beimischungen Casein oder andere organische Verbindungen enthalten. Auch Wand- und
Deckenanstriche, z. B. solche, die ein eiweisshaltiges
Farbbindemittel enthalten, werden durch einen Zusatz
der neuen Verbindungen vor dem Befall mit Schädlingen geschützt.

Auch in der Zellstoff- und Papierindustrie können die neuen Verbindungen als Konservierungsmittel eingesetzt werden, u. a. zur Verhütung der bekannten, 60 durch Mikroorganismen hervorgerufenen Schleimbildung in den zur Papiergewinnung verwendeten Apparaturen.

Zur Bekämpfung von Schädlingen, insbesondere schädlichen Pilzen, Pilzsporen, Bakterien, Würmern, Akariden und Insekten, können die Wirkstoffe der 65 Formel (I) in Form von Mitteln verwendet werden, welche noch mindestens einen der folgenden Zusätze enthalten: Lösungsmittel, feste, flüssige oder gasförmige Verdünnungsmittel, Haftmittel, Emulgiermittel, Dispergiermittel, Reinigungsmittel, Netzmittel, weitere 70 Schädlingsbekämpfungsmittel, wie Fungizide, Baktericide, Herbicide, Akaricide, Insekticide sowie Düngemittel.

Je nach der Art der Zusätze, mit denen die neuen Wirkstoffe in den Mitteln kombiniert werden, erhält 75 man Zusammensetzungen, welche zur Reinigung oder Desinfektion besonders geeignet sind.

So gelangt man z. B. durch Kombination der neuen Verbindungen mit wasch- bzw. oberflächenaktiven Stoffen zu Wasch- und Reinigungsmitteln, welche ausserhalb der Textilindustrie verwendet werden, mit ausgezeichneter antibakterieller bzw. antimykotischer Wirkung. Die Verbindungen der Formel (I) können z. B. in Seifen eingearbeitet werden oder mit seifenfreien, wasch- bzw. oberflächenaktiven Stoffen kombiniert werden oder sie können zusammen mit Gemischen aus Seifen und seifenfreien waschaktiven Stoffen kombiniert werden.

Als Beispiele für seifenfreie waschaktive Verbindungen, welche mit den neuen Stoffen im Gemisch 90 verwendet werden können, seien z. B. genannt: Alkylarylsulfonate, Tetrapropylbenzolsulfonate, Fettalkoholsulfonate, Kondensationsprodukte aus Fettsäuren und Methyltaurin, Kondensationsprodukte aus Fettsäuren mit oxyäthansulfonsauren Salzen, Fettsäure- 95 Eiweiss-Kondensationsprodukte, primäre Alkylsulfonate, nichtionogene Produkte, z.B. Kondensationsprodukte aus Alkylphenolen und Aethylenoxyden sowie kationaktive Verbindungen. Die neuen Carbanilide können auch in Grobwaschmitteln, welche ausser- 100 halb der Textilindustrie verwendet werden, etwa zusammen mit einem kondensierten Phosphat, z. B. 20 bis 50 % Alkalitripolyphosphat, aber auch in Gegenwart eines organischen lyophilen polymeren, das Schmutztragevermögen der Waschflotte erhöhenden 105 Stoffes, z. B. einem Alkalisalz der Carboxymethylcellulose (Celluloseglykolsäure) verwendet werden.

Die antibakterielle bzw. antimykotische Wirksamkeit der neuen Verbindungen erleidet dabei durch den Zusatz von Reinigungsmitteln, z. B. von anionaktiven, 110 kationaktiven oder nichtionogenen Produkten, nicht nur keine Beeinträchtigung, sondern es wird in vielen Fällen durch eine derartige Kombination eine überraschende Wirkungssteigerung erzielt.

Die zur Ausführung des erfindungsgemässen Verfahrens geeigneten Mittel, welche die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) sowie oberflächenaktive bzw. waschaktive Stoffe enthalten, können auch im Lebensmittelgewerbe eingesetzt werden, z. B. in Mol-

105

kereien, Brauereien, Schlachthöfen und in der Landwirtschaft.

Auch als Bestandteil von Zubereitungen, welche dem Zwecke der Reinigung bzw. Desinfektion in Spitälern dienen, können die vorliegenden Verbindungen verwendet werden, so z. B. bei der Reinigung von Krankenwäsche, Räumen und Apparaten; die neuen Verbindungen können dabei, falls nötig, mit andern Desinfektionsmitteln und antiseptisch wirksamen Produkten kombiniert werden, wodurch den jeweils vorliegenden Anforderungen für die Reinigung bzw. Desinfektion entsprochen werden kann. Die Tatsache, dass die neuen Verbindungen ihre Wirksamkeit gegen Mikroorganismen auch in Gegenwart von Blut bzw. Serum nicht verlieren, ist dabei von besonderer Bedeutung.

Als Zusätze mit biocider Wirkung, welche in den genannten Mitteln ausser den Verbindungen der allgemeinen Formel (I) vorhanden sein können, seien 20 beispielsweise genannt: 3,4-Dichlorbenzylalkohol, Ammoniumverbindungen, wie z. B. Diisobutylphenoxyäthoxyäthyl-dimethyl-benzylammoniumchlorid, Cetylpyridiniumchlorid, Cetyl-trimethyl-ammoniumbromid, halogenierte Dioxydiphenylmethane, Tetramethyl-25 thiuramdisulfid, 2,2'-Thio-bis-(4,6-dichlorphenol), ferner organische Verbindungen, welche die Thiotrichlormethylgruppe enthalten, wie sie in den amerikanischen Patentschriften Nr. 2553772, 2553770, 2553775, 2553773, 2553774, 2553777 und 2553778 beschrie-30 ben sind, 2-Nitro-2-furfuryljodid (vgl. Oesterreichische Patentschrift Nr. 210411), Salicylanilide, Dichlorsalicylanilide, Dibromsalicylanilide, Tribromsalicylanilide, Dichlorcyanursäure, Tetrachlorsalicylanilide, aliphatische Thiuram-sulfide, Hexachlorophen (2,2'-Dihydroxy-3,5,6-3',5',6'-hexachlorodiphenylmethan).

Die zur Ausführung des erfindungsgemässen Verfahrens geeigneten Mittel mit desinfizierender Wirkung können weiterhin als Zusätze Antioxydantien, Lichtschutzmittel, optische Aufheller, Enthärtungsmittel, Riechstoffe usw. enthalten.

Durch Verarbeiten der neuen Wirkstoffe mit den in der Körperpflege üblicherweise verwendeten Stoffen erhält man Zusammensetzungen, welche sich in besonderem Masse für kosmetische Zwecke eignen.

Entsprechend ihren vielseitigen Anwendungsmöglichkeiten können die erfindungsgemäss verwendeten
Mittel, welche die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) enthalten, in den verschiedenartigsten Anwendungsformen vorliegen, z. B. als stückförmige, halbfeste und flüssige Seifen, als Pasten, Pulver, Emulsionen, Suspensionen, Lösungen, in organischen Lösungsmitteln, als Sprays, Puder, Granulate, Tabletten,
Stifte, in Kapseln aus Gelatine und anderem Material,
als Salben, Haut- und Rasiercremen, in Haarshampoos und anderen Haarpflegemitteln.

Die Wirkung der Bis-3,5-trifluormethylcarbanilide gegen schädliche Organismen des Tier- und Pflanzenreiches kann auch Formkörpern aus Kunststoffen einverleibt werden. Bei Verwendung von Weichmachern 60 ist es vorteilhaft, den biociden Zusatz dem Kunststoff

im Weichmacher, z. B. Dimethylphthalat, Diäthylphthalat, Dibutylphthalat, Dicyclohexylphthalat, Trihexylpthalat, Dibutyladipinat, Benzylbutyladipinat, aliphatischen Sulfosäureestern, Triglykolacetat, gelöst bzw. dispergiert zuzusetzen.

In den folgenden Beispielen sind die Temperaturen in Celsiusgraden angegeben.

Beispiel 1

Eine Lösung von 100 Teilen 3,5-bis-Trifluormethyl-3',4'-dichlorcarbanilid (Verbindung 3 der Tabelle) in 300 Teilen Aceton wird unter gutem Rühren in 10000 Teile einer aus 2000 Teilen Kaliseife in 8000 Teilen heissem Wasser hergestellten Seifenlösung eingearbeitet. Diese Seifenlösung besitzt eine ausgeprägte Wirkung gegenüber Staphylokokken.

Beispiel 2

a) 10 g Tri-3,3',5-trifluormethyl-4'-chlordiphenylharnstoff (Verbindung 4 der Tabelle) und 2 g Sulfitcelluloseablauge werden mit 100 ccm Wasser versetzt. Diese Mischung wird einer intensiven Mahlung unterworfen, wodurch eine feinteilige, stabile Dispersion 85 entsteht.

b) Tomaten- und Selleriepflanzen werden mit einer 0,2 %igen Lösung der gemäss a) hergestellten Dispersion gespritzt. 2 Tage nach der Spritzung werden die Tomatenpflanzen mit einer Sporenaufschwemmung von Alternaria solani und die Selleriepflanzen mit einer Septoria apii-Sporensuspension infiziert. Nach der Infektion werden die Pflanzen während 2 Tagen in der Inkubinationskammer bei 95—100 % relativer Luftfeuchtigkeit und 22—25 °C aufgestellt. 95 Das Ergebnis bei den Selleriepflanzen wird ca. 15 bis 18 Tage, dasjenige bei den Tomatenpflanzen 6—8 Tage nach der Infektion ausgewertet.

Die fungizide Wirkung des Präparates gegen Septoria apii auf Sellerie beträgt 100 %, gegen Alternaria 100 solani an Tomaten 92 %, bezogen auf die unbehandelten Kontrollpflanzen.

Beispiel 3

2 g 3,5-bis-Trifluormethyl-3',4'-dichlorcarbanilid (Verbindung 3 der Tabelle), 2 g Polypropylenglykol, 80 g Aceton, 80 g Methylenchlorid, 80 g Dichlordifluormethan, 20 g Trichlorfluormethan werden in eine Aerosoldose gefüllt und ergeben ein Spraypräparat 110 mit ausgeprägter bakterizider Wirkung.

Beispiel 4

50 kg Talkum werden mit 1,5 kg 3,5-bis-Trifluor- 11s methyl-3',4'-dichlorcarbanilid (Verbindung 3 der Tabelle), gelöst in 3 kg Aceton, getränkt und mit 1,5 kg Zinkstearat und 47 kg Talkum vermischt. Das Präparat ist als bakterizider Puder anwendbar.

20

25

40

Es können mit ähnlichem Erfolg die Verbindungen 1 und 2 sowie 6 bis 44 anstelle der in den Beispielen 1 bis 3 eingesetzten Verbindungen verwendet werden.

Das Schutzbegehren des vorliegenden Patentgesuches erstreckt sich nicht auf eine für die Textilindustrie in Betracht kommende Behandlung von Textilien zum Zwecke deren Veredlung. Weiter ist der Schutzbereich des Patentes durch Art. 2, Ziff. 2, Pat. 10 G, beschränkt.

PATENTANSPRUCH I

Verfahren zur Bekämpfung von schädlichen Organismen, insbesondere schädlichen Pilzen, Bakterien, Nemathoden, Akariden und Insekten, dadurch gekennzeichnet, dass man einen Wirkstoff der Formel

worin R einen niederen Alkyl-, Alkoxy- oder Alkylmercaptorest, ein F-, Cl- oder Br-Atom, die Gruppe -CF3, -NO2, -CN, -SO3H, -SO2NH2, -SCN, -SO2CH3, -SO2NHA, -SO2-N<A, -COOH, -COOA, -CONH2, -COCH3, -N<A -CONHA oder -CONA2 bedeutet, wobei A für einen niederen Alkylrest steht, n eine ganze Zahl im Werte von 1—4 bedeutet und X für O oder S steht, zur Einwirkung bringt.

PATENTANSPRUCH II

Mittel zur Ausführung des Verfahrens gemäss Patentanspruch I, dadurch gekennzeichnet, dass es einen Wirkstoff der im Patentanspruch I angegebenen Formel als aktive Komponente enthält.

UNTERANSPRÜCHE

1. Verfahren gemäss Patentanspruch I, dadurch gekennzeichnet, dass man als Wirkstoff die Verbindung der Formel

verwendet.

2. Verfahren gemäss Patentanspruch I, dadurch gekennzeichnet, dass man als Wirkstoff die Verbindung der Formel

$$CF_s$$
 $NH-C-NH-Cl$
 CF_s
 CI

verwendet.

3. Mittel gemäss Patentanspruch II, dadurch gekennzeichnet, dass es als Wirkstoff die Verbindung 70 der Formel

enthält.

enthält.

4. Mittel gemäss Patentanspruch II, dadurch ge- 80 kennzeichnet, dass es als Wirkstoff die Verbindung der Formel

CIBA Aktiengesellschaft